

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C09K 19/34, 19/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 06401 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. November 1986 (06.11.86)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00234 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 1986 (19.04.86) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 15 374.1 (32) Prioritätsdatum: 27. April 1985 (27.04.85) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE- SCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HOPF, Reinhard [DE/ DE]; Schaulerpfad 22 A, D-1000 Berlin 27 (DE). SCHEUBLE, Bernhard [DE/DE]; Am Grenzweg 18, D-6146 Alsbach (DE). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). KRAU- SE, Joachim [DE/DE]; Samuel-Morse-Strasse 14, D- 6110 Dieburg (DE). REIFFENRATH, Volker [DE/ DE]; Pfungstädterstrasse 31, D-6100 Darmstadt (DE). POETSCH, Eike [DE/DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühlthal 6 (DE).	GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Kurt-Schumacher- Strasse 93, D-6500 Mainz (DE). EIDENSCHINK, Rudolf [DE/DE]; Kornblumenstrasse 1, D-6115 Münster (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELL- SCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Pa- tent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (euro- päisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (euro- päisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Pa- tent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelase- nen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Än- derungen eintreffen.	

(54) Title: SMECTIC LIQUID CRYSTALLINE PHASES

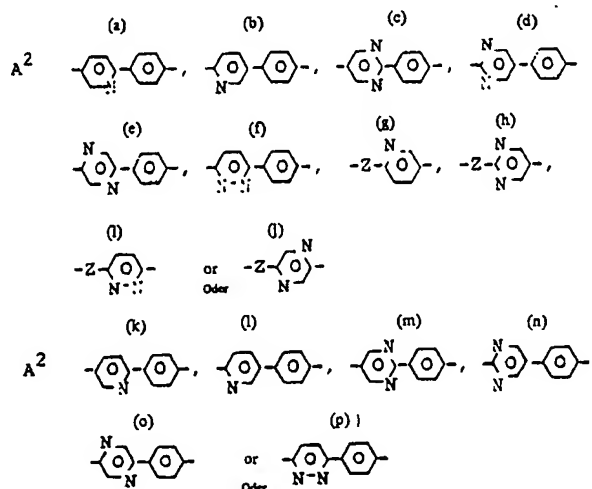
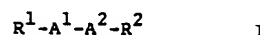
(54) Bezeichnung: SMEKTISCHE FLÜSSIGKRISTALLINE PHASEN

(57) Abstract

Compounds having the formula (I), $R^1-A^1-A^2-R^2$, wherein R^1 and R^2 represent each alkyl having between 1 and 15 atoms of carbon, one or two non-adjacent CH_2 groups which may be substituted by -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CH halogen-, -CHCN- and/or -CH=CH-, A^1 represents 1,4-phenylene, trans-1,4-cyclohexylene or a single bond, and A^2 represents (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) or (j), wherein Z represents -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH₂O-, -OCH₂- or -CH₂CH₂-, provided that A^2 is (k), (l), (m), (n), (o) or (p) in the case where A^1 is a single bond. These compounds are useful as components of smectic liquid crystalline phases with chiral inclination.

(57) Zusammenfassung

Verbindungen der Formel (I): $R^1-A^1-A^2-R^2$, worin R^1 und R^2 jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CHHa-
logogen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, A^1 1,4-Phenylene, trans-1,4-Cyclohexylene oder eine Einfachbin-
dung, und A^2 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), oder (j) bedeutet, wobei Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH₂O-,
-OCH₂- oder -CH₂CH₂- bedeutet, mit der Massgabe, dass A^2 (k), (l), (m), (n), (o), oder (p) bedeutet, falls A^1 eine Einfach-
bindung ist, eignen sich als Komponenten chiral getilter smektischer flüssigkristalliner Phasen.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

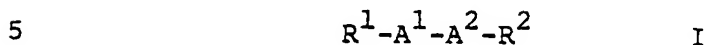
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Smektische flüssigkristalline Phasen

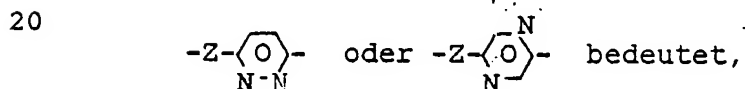
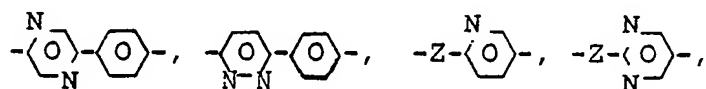
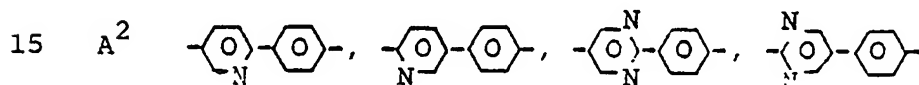
Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel I,



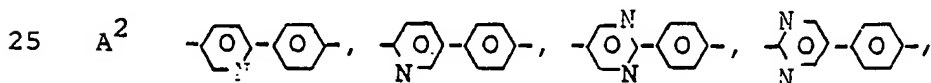
worin

R^1 und R^2 jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin
auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch
10 -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CHHalogen-,
-CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

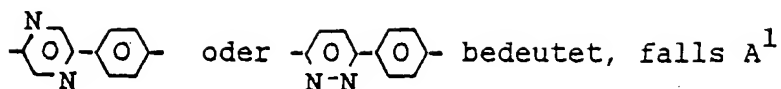
A^1 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine
Einfachbindung, und



wobei Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH₂O-, -OCH₂-
oder -CH₂CH₂- bedeutet, mit der Maßgabe, daß



- 2 -



eine Einfachbindung ist, als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen sowie
5 chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen enthaltend Verbindungen der Formel I.

Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften könnten hergestellt
10 werden, in dem man Basis-Mischungen mit einer oder mehreren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Beresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al., J. Physique 44 (lett.), L-771 (1983). Solche
15 Phasen können als Dielektrika für schnell schaltende Displays verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie (N.A. Clark und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980); USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelek-
20 tischen Eigenschaften der chiral getilteten Phase beruhen. In dieser Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schichtennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht ändert sich die Tiltrichtung um
25 einen kleinen Winkel bezüglich einer senkrecht zu den Schichten stehenden Achse, so daß eine Helixstruktur ausgebildet wird. In Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie beruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Platten der Zelle angeordnet. Die
30 helixartige Anordnung der Tiltrichtungen der Moleküle wird durch einen sehr geringen Abstand der Platten (ca. 1 - 2 µm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuordnen, wodurch

- 3 -

zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisierung aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zu-
5 ständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrehten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen Flüssigkristallen basieren.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit
10 verfügbaren Materialien mit chiral getilteten smektischen Phasen (wie z.B. Sc^* , jedoch auch S_H^* , S_I^* , S_J^* , S_K^* , S_G^* , S_F^*) ist deren geringe chemische, thermische und Photo-Stabilität. Eine weitere nachteilige Eigenschaft von Displays basierend auf derzeit
15 verfügbaren chiral getilteten smektischen Mischungen ist, daß die Spontanpolarisation zu kleine Werte aufweist, so daß das Schaltzeitverhalten der Displays ungünstig beeinflusst wird und/oder der Pitch und/oder der Tilt und/oder die Viskosität der Phasen nicht den Anforderungen der Display-Technologie entspricht. Darüber-
20 hinaus ist meist der Temperaturbereich der ferroelektrischen Phasen zu klein und liegt überwiegend bei zu hohen Temperaturen.

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiral getilteter
25 smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die Verbindungen der Formel I sind somit als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet.
30 Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chiral getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, günstigen Werten für die Viskosität, insbesondere mit

- 4 -

breiten Sc* Phasenbereichen, hervorragender Unterkühlbarkeit bis zu Temperaturen unter 0 °C ohne daß Kristallisation auftritt und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisation herstellbar. P ist die
5 spontane Polarisation in nC/cm².

Es war zwar bekannt, daß unter den Verbindungen der Formel I die 5-n-Alkyl-2-(4-n-alkoxyphenyl)-pyrimidine als Komponenten smektischer Flüssigkristallmaterialien für die Thermographie (DD 148 676) bzw. als Komponenten
10 von Guest-Host-Mischungen in elektrooptischen Bauelementen eingesetzt werden können (DD 129 699), es sind jedoch dort keinerlei Hinweise zu finden, daß diese Verbindungen als Komponenten chiral getilteter smektischer Mischungen für ferroelektrische Displays basierend
15 z.B. auf der von Clark und Lagerwall beschriebenen SSFLC-Technologie verwendet werden können.

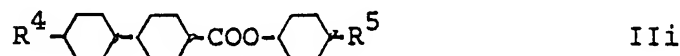
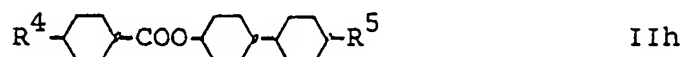
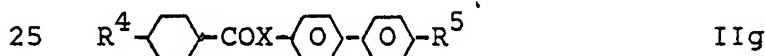
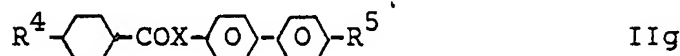
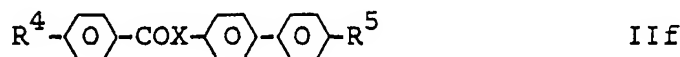
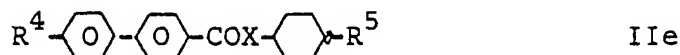
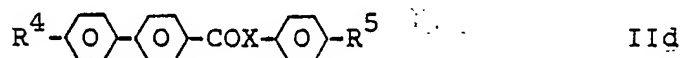
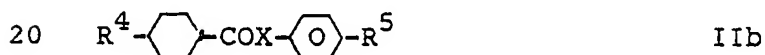
Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline smektische Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt
20 sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise
25 die dielektrische und/oder optische Anisotropie und/oder die Viskosität und/oder die spontane Polarisation und/oder den Phasenbereiche und/oder der Tiltwinkel und/oder den Pitch eines solchen Dielektrikums zu variieren.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung der
30 Verbindungen der Formel I als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen. Gegenstand der Erfindung sind ferner chiral getiltete smektische

- 5 -

flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristall-anzeigeelemente, insbesondere ferroelektrische elektro-optische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten vorzugsweise mindestens drei, insbesondere mindestens fünf Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chiral getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Diese weiteren Komponente(n) der achiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, der Basismischung aus-
- 10 machen. Als weitere Komponenten mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Formel II, welche die Verbindungen der Teilformeln IIa bis IIIi umfaßt:



- 6 -

R^4 und R^5 sind jeweils vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. X ist vorzugsweise O. In den Verbindungen der Formeln IIa, IIb, IIc, IIe, IIg und IIg
 5 kann auch eine 1,4-Phenylengruppe lateral durch Halogen oder CN, insbesondere bevorzugt durch Fluor, substituiert sein.

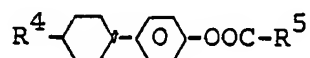
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln IIa, IIb, IIc und IIe, worin R^4 und R^5 jeweils gerad-
 10 kettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet.

Besonders bevorzugte Einzelverbindungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Formel	R^4	R^5	X
15 IIa	n-Decyloxy	n-Heptyloxy	O
IIa	n-Hexyloxy	n-Decyloxy	O
20 IIa	n-Octyloxy	n-Heptyl	O
IIa	n-Octyloxy	n-Pentyl	O
25 IIa	n-Decyloxy	n-Heptyl	O
IIa	n-Decyloxy	n-Pentyl	O
IIe	n-Pentyl	n-Pentyl	O
30 IIe	n-Pentyl	n-Hexyl	O

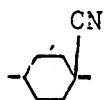
- 7 -

Die Verbindungen der Teilformeln IIc, IIh und Iii eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunktserniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %, vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt. R⁴ und R⁵ bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln IIc, IIh und Iii vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunktserniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungsklasse ist diejenige der Formel

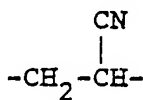


worin R⁴ und R⁵ die für IIc, IIh und Iii angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement A, B oder C.



A

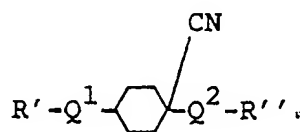


B

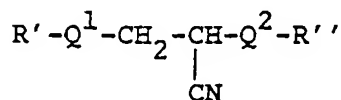


C

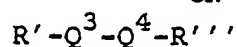
Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln IIIa, IIIb und IIIc:



IIIa



IIIb



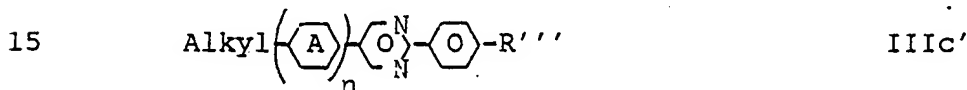
IIIc

- 8 -

R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q¹ und Q² bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenylyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q¹ und Q² auch eine Einfachbindung.

Q³ und Q⁴ bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenylyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen Q³ und Q⁴ kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

der Struktur $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -\text{CH}^*- \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ -\text{CH}^*- \end{array}$. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel IIIc sind diejenigen der Formel IIIc':








worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen und n 0 oder 1 bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I umfassen zweikernige und dreikernige Materialien. Von den zweikernigen, welche bevorzugt sind, sind diejenigen bevorzugt, worin R¹ n-Alkyl mit 7 bis 10, insbesondere 7 bis 9, C-Atome bedeutet. Verbindungen der Formel I mit R¹ = n-Heptyl oder n-Octyl verleihen den erfindungsgemäßen Phasen ein gutes Tieftemperaturverhalten, während die entsprechenden Verbindungen mit R¹ = n-Nonyl die S_A/S_C-Umwandlungstemperatur der erfindungsgemäßen Phasen zu erhöhen vermögen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Phasen enthalten mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R¹ n-Nonyl bedeutet und mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R¹ n-Heptyl oder n-Octyl bedeutet. Besonders bevorzugt

- 9 -

sind erfindungsgemäße Phasen enthaltend Verbindungen der Formel I, worin R^1 n-Heptyl, n-Octyl und n-Nonyl bedeutet. R^2 ist in den zweikernigen Verbindungen der Formel I vorzugsweise n-Alkoxy mit 6 bis 12, insbesondere mit 7 bis 10, C-Atomen. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Phasen mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R^2 n-Hexyloxy, n-Heptyloxy oder n-Octyloxy (vorzugsweise n-Heptyloxy oder n-Octyloxy) bedeutet und mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R^2 n-Nonyloxy oder n-Decyloxy bedeutet. Die Summe der C-Atome in den Gruppen R^1 und R^2 der bevorzugten zweikernigen Verbindungen der Formel I ist vorzugsweise 15 oder höher, besonders bevorzugt im Bereich 15 bis 20. Besonders bevorzugte Einzelverbindungen der Formel I sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

	R^1	R^2	A^1
	n-Nonyl	n-Nonyloxy	-
20	n-Nonyl	n-Hexyloxy	-
	n-Octyl	n-Decyloxy	-
25	n-Octyl	n-Octyloxy	-
	n-Octyl	n-Heptyloxy	-
	n-Heptyl	n-Decyloxy	-
30	n-Heptyl	n-Nonyloxy	-
	n-Pentyloxy	n-Octyl	
35	n-Hexyloxy	n-Hexyl	
	n-Hexyloxy	n-Pentyl	
	n-Pentyloxy	n-Nonyl	
40	n-Octyloxy	n-Octyl	

- 10 -

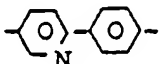
Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I worin R^1 n-Alkyl mit 7 bis 10 C-Atomen bedeutet und R^2 n-Alkanoyloxy, n-Alkoxycarbonyl oder n-Alkylthio mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen ist.

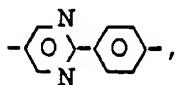
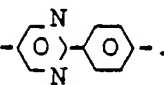
- 5 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten vorzugsweise mindestens eine dreikernige Verbindung der Formel I und/oder eine Verbindung der Formel I, worin R^2 n-Alkylthio bedeutet. Diese Phasen zeichnen sich durch besonders hohe S_C/S_A -Umwandlungstemperaturen aus.
- 10 Ferner bevorzugt sind jedoch erfindungsgemäße Phasen enthaltend lediglich Verbindungen der Formel I, worin A^1 eine Einfachbindung bedeutet. Diese Phasen zeichnen sich durch ein besonders günstiges Tieftemperaturverhalten und besonders niedrige Viskositätswerte aus. Ferner
- 15 bevorzugt sind erfindungsgemäße Phasen enthaltend Verbindungen der Formel I, worin mindestens eine Gruppe R^1 oder R^2 einen verzweigt-kettigen Alkyl- oder Alkoxyrest darstellt. Diese Phasen zeigen ebenfalls ein günstiges Tieftemperaturverhalten.
- 20 R^1 und R^2 sind jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyloxy mit jeweils vorzugsweise 5 bis 12, insbesondere 6 bis 10 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Alkyl und Alkoxy. Vorzugsweise ist
- 25 eine der Gruppen R^1 und R^2 Alkyl. Eine besonders bevorzugte Kombination ist $R^1 = \text{Alkyl}$ und $R^2 = \text{Alkoxy}$ und ferner $R^1 = \text{Alkoxy}$ und $R^2 = \text{Alkoxy}$. Besonders bevorzugt sind R^1 - und R^2 -Gruppen mit geradkettigem Alkylrest.

- Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Phasen enthaltend mindestens eine zweikernige Verbindung der Formel I worin R^1 n-Alkyl mit 7 bis 10 C-Atomen und R^2
- 30 $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{CH}_3$ oder $-\text{O}-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}_3$ bedeutet.



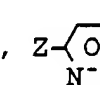

- 11 -

p ist vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 5 bis 9. q ist vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere bevorzugt 2. r ist 4 bis 10, insbesondere bevorzugt 5 bis 9. q kann auch > 2, z.B. 3 bis 5 sein.

5 A² bedeutet vorzugsweise  oder

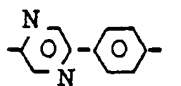

, insbesondere bevorzugt .

10 A¹ ist vorzugsweise eine Einfachbindung oder im Falle

A² = Z-, Z-, Z- oder Z- 1,4-Phenylen.

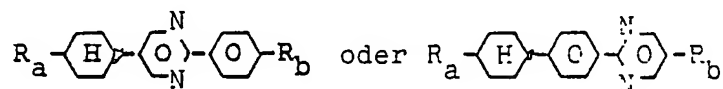
Z ist vorzugsweise -CO-O-, -O-CO- oder -CH₂CH₂-.

15 Weitere bevorzugte Bedeutungen für A² sind

 und -Z-.

Ferner bevorzugt sind erfindungsgemäße Phasen enthaltend

20 mindestens eine Verbindung der Formel



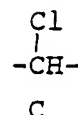
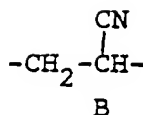
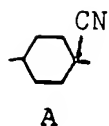
worin R_a Alkyl mit 3 bis 12 C-Atomen und R_b Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 12 C-Atomen bedeutet. R_a und R_b enthalten zusammen mindestens 15 C-Atome, vorzugs-

25 weise mindestens 17 C-Atome.

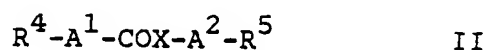
Besonders bevorzugt ist eine chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

30 daß sie eine flüssigkristalline Komponente mit negativer dielektrischer Anisotropie enthält, insbesondere eine erfindungsgemäße Phase dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente mit negativer dielektrischer Anisotropie mindestens eine das Strukturelement A, B oder C aufweisende Verbindung enthält.

- 12 -

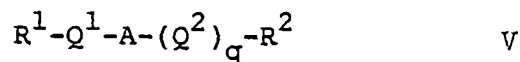


Besonders bevorzugt ist ferner eine erfindungsgemäße
 5 Phase, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens
 eine Verbindung der Formel II enthält,



10 worin R^4 und R^5 jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen,
 worin auch eine oder zwei nicht
 benachbarte CH_2 -Gruppen durch
 -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-
 und/oder -CH=CH- ersetzt sein
 können,
 15 X O oder S,
 und
 A^1 und A^2 jeweils 1,4-Phenylen oder trans-
 1,4-Cyclohexylen bedeuten, eine
 der Gruppen A^1 und A^2 gegebenen-
 falls auch 4,4'-Biphenyl- oder
 20 trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl,
 bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße ferroelektrische
 Phasen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel V



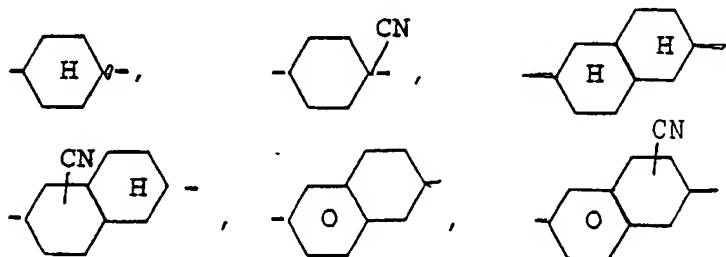
25 worin

- 13 -

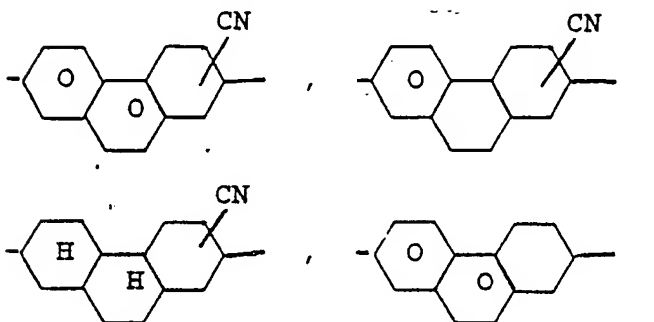
R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, $CHCH_3$ -O-, - $CHCH_3$ -, -CH-Halogen-, $CHCN$ -, -O-CO-, -O-COO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

A

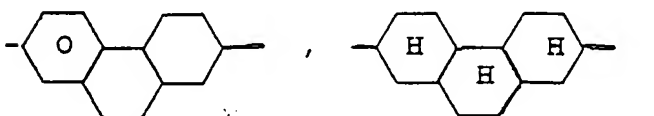
10



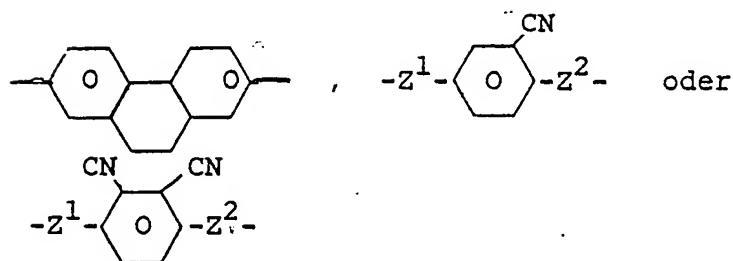
15



20



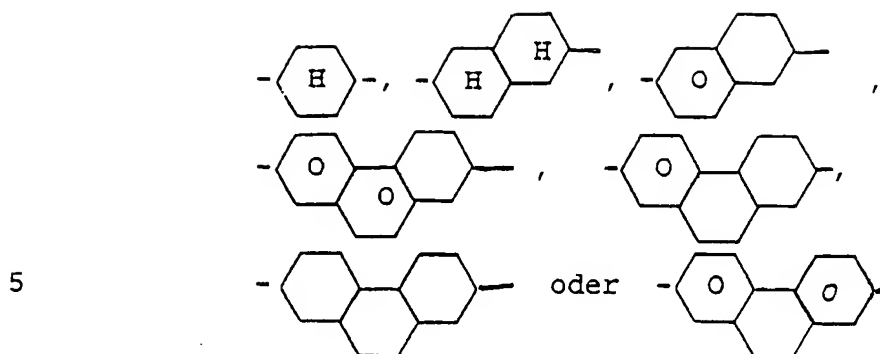
25



- 14 -

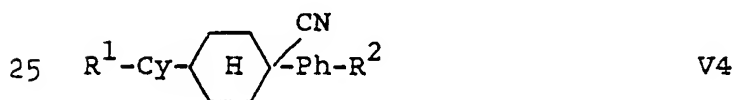
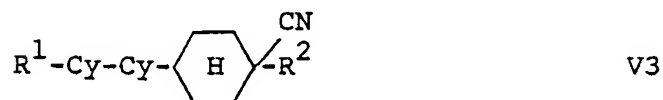
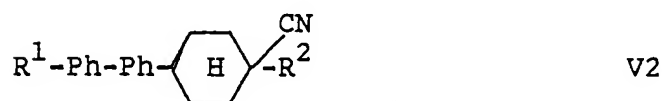
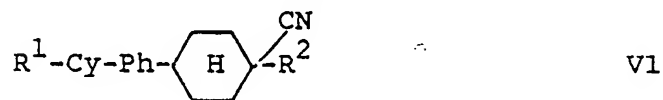
- q 0 oder 1,
- Q^1 und Q^2 jeweils unabhängig voneinander, $-(A^\circ-Z^\circ)_p-$,
wobei
- 5 A° unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch
Halogenatome, CH_3- und/oder Nitril-Gruppen
substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin auch
eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen
10 durch $-O-$ und/oder $-S-$ und/oder eine $-CH-\overset{|}{CH_2}-$
Gruppierung durch $-\overset{|}{C}=N-$ ersetzt sein können
(Cy), oder unsubstituiertes oder ein- oder
mehrfach durch Halogenatome, CH_3- und/oder
15 Nitril-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen,
worin auch eine oder mehrere CH -Gruppen durch
N ersetzt sein können (Ph) bedeutet, einer
der Reste A° auch 2,6-Naphthylen (Na) oder
Tetrahydro-2,6-naphthylen (4H-Na), gegebenen-
falls durch Halogen oder CN substituiert,
- 20 Z° , Z^1 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O-$, $-O-CO-$
und Z^2 $-CH_2O-$, OCH_2- , $-CH_2CH_2-$, $-CHCNCH_2-$, $-CH_2-CHCN-$
oder eine Einfachbindung, und
- p 1, 2 oder 3, oder im Falle A = Tetra- oder
25 Octahydrophenanthren auch 0 bedeutet, wobei
Falle A =

- 15 -

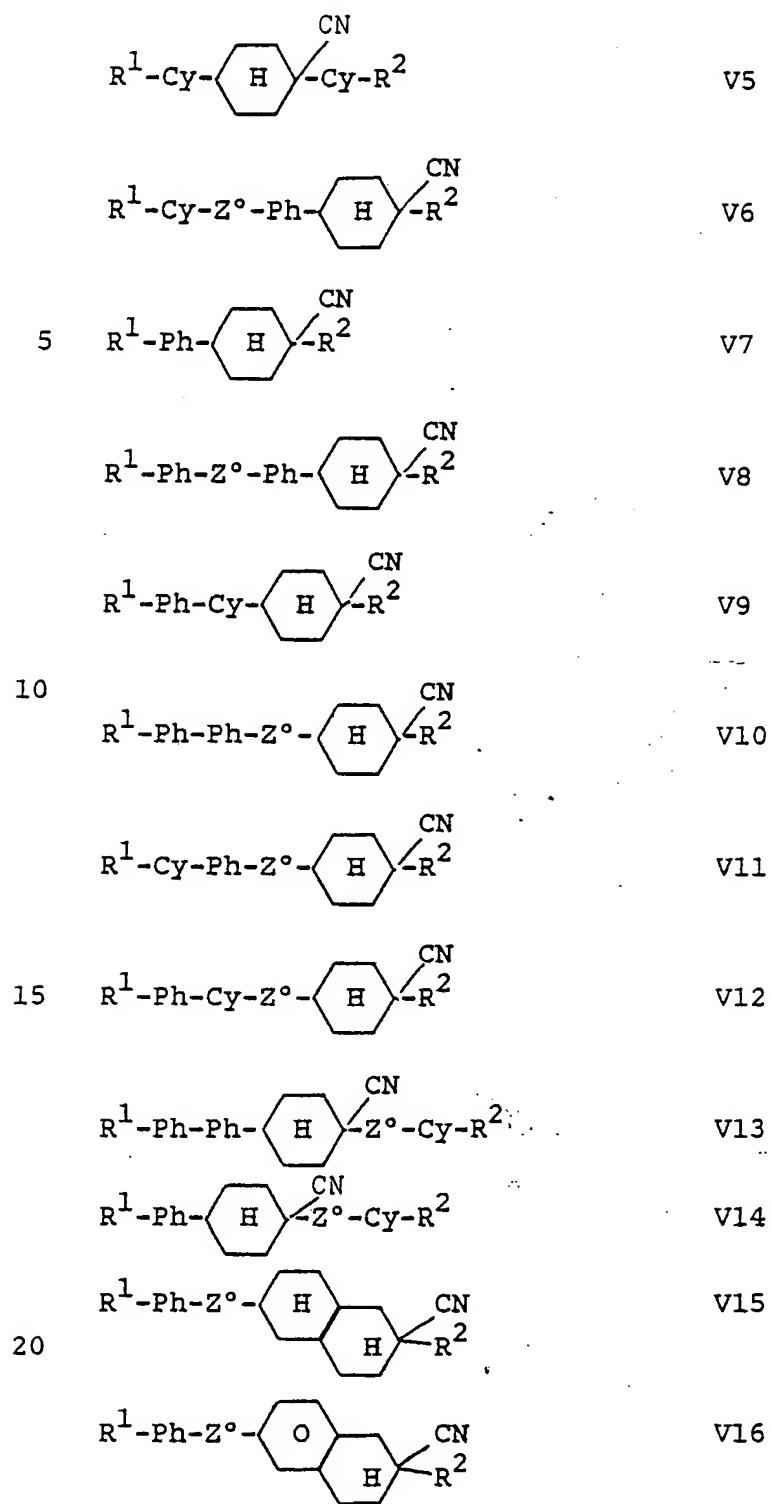


mindestens eine Gruppe Z^o $-\text{CHCNCH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CHCN}-$ bedeutet und/oder in mindestens einer der Gruppen R^1 und R^2 mindestens eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CHCN}-$ ersetzt ist.

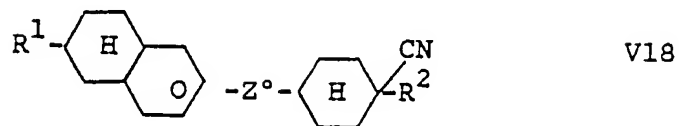
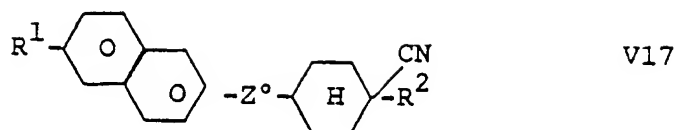
- 10 Die Verbindungen der Formel V können geradkettige oder verzweigte Flügelgruppen R^1 und/oder R^2 haben. Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen können in Form des Racemates oder als optisch aktive Verbindungen eingesetzt werden. Achirale Basismischungen
- 15 aus Verbindungen der Formel V und ggf. weiteren achiralen Komponenten können mit chiralen Verbindungen der Formel I oder auch zusätzlich mit anderen chiralen Verbindungen dotiert werden, um chiral getiltete smektische Phasen zu erhalten.
- 20 Besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Formeln V1 bis V18:



- 16 -

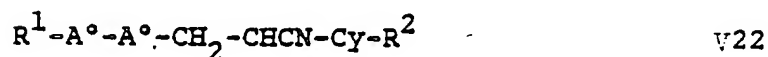
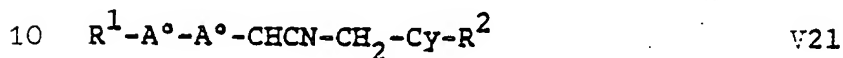
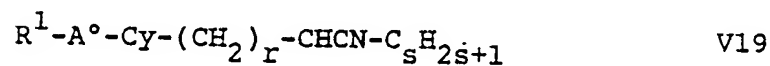


- 17 -



5

Eine weitere besonders bevorzugte kleinere Gruppe von Verbindungen sind diejenigen der Formeln V19 bis V22:

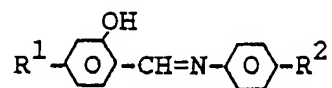


worin r 0, 1, 2 oder 3 bedeutet und $(r+s)$ 1 bis 14 ist.

Verbindungen der Formel I, die keine S_c -Phasen aufweisen, eignen sich ebenfalls als Komponenten erfindungsgemäßer smektischer Phasen.

15

Die erfindungsgemäßen Phasen können ferner auch Verbindungen der Formel



enthalten, worin R^1 und R^2 die bei Formel V angegebene Bedeutung haben.

20

- 18 -

Alle Komponenten der erfindungsgemäßen Phasen sind entweder bekannt oder in an sich bekannter Weise analog zu bekannten Verbindungen herstellbar.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In den Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß
10 sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind
15 in Grad Celsius angegeben. Die Werte für die spontane Polarisation gelten für Raumtemperatur. Es bedeuten ferner:
K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen
20 zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

Beispiel 1

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 25 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 5 10 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 11 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 11 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
 - 8 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 10 ist unterkühlbar bis -1° , K/S_C 11° und S_C/S_A 49° .

Beispiel 2

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 50 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 15 15 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 7 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 7 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 7 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
 - 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 20 ist unterkühlbar bis 0° , K/S_C 6° und S_C/S_A 50° .

Beispiel 3

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 25 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 25 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,

- 20 -

- 11 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
11 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
8 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-
5 phenylester)

ist bis -3° unterkühlbar ohne daß Kristallisation eintritt und hat S_C/S_A 44° .

Beispiel 4

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 10 25 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
17 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
17 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
11 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
15 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-
phenylester)

ist bis -6° unterkühlbar ohne daß Kristallisation eintritt und hat S_C/N 32° .

Beispiel 5

- 20 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 22 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
18 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
18 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
18 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
25 13 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
11 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyl-
phenylester)

- 21 -

ist bis -5° unterkühlbar und hat S_C/S_A $46,1^{\circ}$, S_A/N $57,6^{\circ}$ und N/I $67,6^{\circ}$.

Beispiel 6

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 5 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 18 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 15 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 12 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
- 10 25 % trans-4-Heptylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxyphenylester)

ist bis 0° unterkühlbar und hat S_C/S_A $36,9^{\circ}$, S_A/N 61° und N/I $68,5^{\circ}$.

Beispiel 7

- 15 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 12 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 20 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 20 16 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 10% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxyphenylester) und
- 10% r-1-Cyan-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexan

- 25 hat S_C/S_A $43,3^{\circ}$, S_A/N $64,5^{\circ}$ und N/I 75° .

- 22 -

Beispiel 8

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 12 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 20 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 5 16 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyl-
oxyphenylester) und
- 10 10% 1-Cyan-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-(trans-4-
propylcyclohexyl)-ethan

hat S_C/S_A 40,0°, S_A/N 59,9° und N/I 72,5°.

Beispiel 9

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 15 12 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 20 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 16 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 20 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-
phenylester) und
- 10 % 1-Cyan-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-
(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-ethan

hat S_C/S_A 40,5°, S_A/N 60,6° und N/I 72°.

25 Beispiel 10

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 23 -

- 12 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
20 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
16 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
16 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
5 16 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-
phenylester),
3,5% trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-hexanoyloxy-
cyclohexan und
10 6,5% trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-octanoyloxy-
cyclohexan

hat S_C/N 49,5° und N/I 68,7°.

Beispiel 11

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 15 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-2-nonylpyrimidin,
10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-2-heptylpyrimidin,
18 % 2-p-Decyloxyphenyl-2-octylpyrimidin,
15 % 2-p-Nonyloxyphenyl-2-octylpyrimidin,
15 % 2-p-Octyloxyphenyl-2-octylpyrimidin,
20 12 % 2-p-Heptyloxyphenyl-2-octylpyrimidin und
10 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-butyl-
cyclohexan

hat S_C/S_A 34,5°, S_A/N 56,6° und N/I 66,0°.

Beispiel 12

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 5 18 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
 15 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
 15 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
 12 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
 10 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-
 10 phenylester)

wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung
 p-(p-Hexyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(1-methylheptyl-
 ester) dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen sowie die
 Werte der spontanen Polarisierung der somit erhaltenen
 15 Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die
 Werte für P gelten jeweils für 10° unterhalb des S_C^*/S_A^* -
 Übergangs.

Zugabe von X % des
 chiralen Dotierstoffes

20	X	S_C^*	S_A^*	Ch	I	P
	0,95	40,5	65,0	69,1		0,05
	1,95	45,5	65,1	68,9		0,12
	3,11	41,3	65,2	68,6		0,21
	4,07	37,3	65,0	67,7		0,33
25	4,93	29,5	64,8	66,9		0,43
	7,36	19,7	64,7	66,1		0,60
	9,96	-	64,5	65,2		

Beispiel 13

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 12 wird mit
1,09 (2,07 %) der chiralen Verbindung 4-(1-Methylpropoxy)-
4'-cyanbiphenyl dotiert. Die dotierte Phase zeigt S_C^*/S_A^*
5 42,4 (26,5), S_A^*/Ch 65,7 (67,4) und Ch/I 68,9 (68,8).

Beispiel 14

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 12 wird mit
1,10 (1,96) % der chiralen Verbindung 4-(1-Methylpropyl)-
4'-cyanbiphenyl dotiert. Die dotierte Phase zeigt
10 S_C^*/S_A^* 42,9 (26,9).

Beispiel 15

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 12 wird mit
verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung p-(p-2-
Methylbutylphenyl)-benzoesäure-(p-hexylphenylester)
15 dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen der somit er-
haltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle ange-
geben:

- 26 -

Zugabe von X % des
chiralen Dotierstoffes

	X	S _C *	S _A *	Ch	I
5	1,00	52,3	65,2		69,7
	2,00	52,6	64,8		70,3
	3,02	52,8	65,0		70,2
10	4,27	53,2	64,8		70,6
	6,15	54,7	64,2		70,4
15	10,12	55,6	62,5		73,9
	19,97	56,9	-		80,4
	30,30	57,1	-		
20	40,46	54,3	-		
	50,00	55,0	-		

25 Beispiel 16

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 12 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung p-(p-Octylphenyl)-benzoesäure-(p-2-methylbutylphenylester) dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

30

- 27 -

Zugabe von X % des
chiralen Dotierstoffes

	X	S _C [*]	S _A [*]	Ch	I
5	1,00	51,5	65,5	70,0	
	2,15	50,6	66,0	70,4	
10	2,94	49,6	66,3	70,7	
	4,06	48,8	66,6	70,9	
	5,61	47,4	67,5	71,6	
15	6,33	46,4	68,3	72,3	
	8,01	44,5	70,3	72,9	
20	10,21	42,3	71,0	73,8	
	15,24	32,2	72,8	74,8	
	20,79	< 0			

25 Beispiel 17

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 13 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 22 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
 18 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
 30 18 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
 18 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
 11 % trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(p-hexyloxy-
 phenylester)

- 28 -

wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung p-(p-2-Methylbutylphenyl)-benzoesäure-(p-hexylphenyl-ester) dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden

5 Tabelle angegeben:

Zugabe von X % des
chiralen Dotierstoffes

	X	S _C *	S _A *	Ch	I
10	0,5*	44,9	55,4	56,8	
	2,0*	47,0	57,1	68,4	
	5,0*	47,5	55,4	70,1	
15	10,0	50,5	58,3	70,5	

* Diese Mischungen sind bis 0° unterkühlbar.

Beispiel 18

20 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

38,3 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
2,0 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
36,1 %	2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
5,9 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
25 5,9 %	2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
5,9 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
5,9 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin

ist bis unter 0° unterkühlbar und hat S_C/S_A 53,5°,
S_A/N 67,5° und N/I 70°.

- 29 -

Beispiel 19

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 18 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung R-4-(5-hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat dotiert.

- 5 Die Phasenübergangstemperaturen sowie die Werte der spontanen Polarisierung bei 20° der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Zugabe von X % des
chiralen Dotierstoffes

10	X	S _C *	S _A *	Ch	I	P
	3	48,1	65	68,7	1,08	
	6	41,0	64,1	68,1	2,14	
15	10	34,5	63	68	3,12	

- Die mit 10 % des chiralen Materials dotierte Mischung zeigt einen Tiltwinkel von 14,3° bei einer Pitchhöhe von 16,2 µm bei einer Temperatur von jeweils 20°.
- 20

Beispiel 20

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 18 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung R-4-(5-Nonylpyrimidyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat dotiert.

- 25 Die Phasenübergangstemperaturen sowie die Werte der spontanen Polarisierung der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Zugabe von X % des
chiralen Dotierstoffes

	X	S _C [*]	S _A [*]	Ch	I	P
5	3	41	68	72		0,50
	6	34,5	68,5	71		0,71
10	10	26,5	69	69,5		0,87

Beispiel 21

Die flüssigkristalline Phase aus Beispiel 18 wird mit verschiedenen Mengen der chiralen Verbindung R-4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl-2-chlorpropionat dotiert. Die Phasenübergangstemperaturen sowie die Werte der spontanen Polarisierung der somit erhaltenen Mischungen sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Werte für P gelten jeweils für 10° unterhalb des S_C^{*}/S_A^{*}-Übergangs.

Zugabe von X % des
chiralen Dotierstoffes

	X	S _C [*]	S _A [*]	Ch	I	P
	0,5	50,1	64,2	69,3		0,1
	2	45,7	64	69		0,2
	3	42,3	63,7	68,6		0,3
25	4	40,8	63,1	68,4		0,5
	5	37,1	62,7	68,1		0,6
	10	24,5	61	67,9		0,8

- 31 -

Beispiel 22

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 42 % 2-p-Decanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
23 % 2-p-Heptanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
5 18 % 2-p-Octanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
10 % 2-p-Hexanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
7 % 2-p-Nonanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,

ist bis ca. 0° unterkühlbar und hat S_C/S_A 52°,
 S_A/N 54 ° und N/I 56°.

10 Beispiel 23

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 42 % 2-p-Decanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
23 % 2-p-Heptanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
18 % 2-p-Octanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
15 10 % 2-p-Hexanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
7 % 2-p-Nonanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,

7 % 2-p-Octyloxycarbonylphenyl-5-nonylpyrimidin ist
bis ca. 0° unterkühlbar und hat S_C/S_A 46,5 °, S_A/N
53° und N/I 54,5°.

20 Beispiel 24

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 34,5 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
32,5 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
2,0 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
25 5,0 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,

- 32 -

5,0 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
10,0 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
11,0 % 2-p-Octylphenyl-5-p-pentyloxyphenylpyrimidin

ist bis ca. 10° unterkühlbar und hat S_C/S_A 55°, S_A/N
5 68,5° und N/I 75°.

Beispiel 25

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

40 % 2-p-Decanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
20 % 2-p-Heptanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
10 20 % 2-p-Octanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
8 % 2-p-Hexanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
8 % 2-p-Octylphenyl-5-p-pentyloxyphenylpyrimidin und
4 % 2-p-Hexylphenyl-5-p-hexyloxyphenylpyrimidin

hat S_C/S_A 57,5°, S_A/N 67° und N/I 74°.

15 Beispiel 26

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
18 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
15 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
20 8 % 2-p-Nonanoyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
8 % 2-p-Undecanoyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
10 % 2-p-Octylphenyl-5-p-octyloxyphenylpyrimidin,
7 % 2-p-Nonylphenyl-5-p-pentyloxyphenylpyrimidin und
11 % 2-p-Pentylphenyl-5-p-hexyloxyphenylpyrimidin

25 hat S_C/S_A 63°, S_A/N 74° und N/I 81°.

- 33 -

Beispiel 27

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 42 % 2-p-Decanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 5 23 % 2-p-Heptanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 18 % 2-p-Octanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 10 % 2-p-Hexanoyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
- 7 % 2-p-2-Oxadodecylphenyl-5-octylpyrimidin .

Beispiel 28

- 10 Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 25 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 10 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 15 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 11 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 11 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin und
- 8 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-(trans-4-octylcyclohexyl)-pyrimidin.

20 Beispiel 29

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 10 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 25 18 % 2-p-Decyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
- 15 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,

- 34 -

- 15 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-octylpyrimidin,
12 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-octylpyrimidin und
10 % 2-p-(1,4-Dioxaundecyl)-phenyl-5-nonylpyrimidin.

Alle als Beispiele aufgeführte achirale Basismischungen
5 können mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt werden und als ferroelektrische Materialien eingesetzt werden.

Beispiel 30

Zu einer Lösung von 0,01m (2,7 g) 3-(4-Heptyloxyphenyl)-
10 pyridin (welches durch Kopplung von 4-Heptyloxyphenylmagnesiumbromid und 3-Brompyridin erhältlich ist) in 30 ml trockenem Toluol tropft man unter Stickstoff bei +15 °C eine Lösung von 0,01m n-Butyllithium (15 %ig in n-Pentan). Danach wird die Reaktionsmischung noch 4 h
15 am Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird chromatographisch über eine
20 Kieselgelsäule mit Diisopropylether als Laufmittel gereinigt. Man erhält 2-Butyl-5-p-heptyloxyphenylpyridin, K. 80°.

Beispiel 31

Zu einer Lösung von 0,01m 3-Pentylpyridin, welches
25 durch Kopplung von Pentylmagnesiumbromid und 3-Brompyridin erhältlich ist, in 30 ml Toluol tropft man bei -20 °C unter Stickstoff eine Lösung von 0,01m 4-Heptyloxyphenyllithium, dargestellt aus 4-Bromheptyloxybenzol und Lithium, in 30 ml Toluol. Die
30 Reaktionsmischung wird 4 h zum Sieden erhitzt und

- 35 -

nach dem Abkühlen vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Diisopropylether als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Man erhält 2-p-Heptyloxyphenyl-5-pentylpyrimidin.

Analog werden die homologen 2-p-Alkoxyphenyl-5-alkylpyridine hergestellt.

10 Beispiel 32

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 6 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 15 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 20 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 10 % 2-p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl-5-pentylpyridin,
- 20 25 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-butylcyclohexan,
- 13 % r-1-Cyan-cis-4-(4"-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan,
- 25 5 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
- 9 % optisch aktives R-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-phenyl-2-chlorpropionat

zeigt K -10° Sc* 68° S_A* 73° Ch 99° I und eine
30 spontane Polarisation von 8,1 nC/cm².

Beispiel 33

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 5 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 22 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 10 21 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
- 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan,
- 5 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyridin,
- 15 5 % 2-p-Heptanoylphenyl-5-hexylpyridin,
- 10 % optisch aktives 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(1-cyan-3-methylcyclohexyl)-ethan und
- 12 % optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-(2-methylbutyl)-cyclohexan
- 20 zeigt K -15° Sc* 58° S_A* 64° Ch 82° I und eine spontane Polarisation von 20 nC/cm².

Beispiel 34

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 25 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 30 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

- 37 -

- 3 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyridin,
 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyridin,
 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-octylpyridin,
 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-
 5 octylcyclohexan,
 16 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-
 hexylcyclohexan und
 10 % Ethyl-2-[p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenoxy]-
 propanoat (optisch aktiv)
- 10 zeigt K -21° Sc* 61° S_A* 65° Ch 81° I und eine spon-
 tane Polarisation von 9 nC/cm².

Beispiel 35

- 15 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus
- 30 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 3 % 2-p-Hexylmercaptophenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Heptylmercaptophenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Octylmercaptophenyl-5-heptylpyrimidin,
 20 11 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-1-
 octylcyclohexan,
 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-
 butylcyclohexan,
 20 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonyloxybiphenyl-4-yl)-1-
 25 octylcyclohexan und
 10 % R-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-phenyl-2-chlorpropionat
- zeigt K -10° Sc* 61° S_A* 66° Ch 85 I und eine spontane
 Polarisation von 12 nC/cm².

- 38 -

Beispiel 36

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
5 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
10 1-octylcyclohexan,
10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
1-hexylcyclohexan,
30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-
1-butylcyclohexan,
15 3 % p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpicolinat,
3 % p-Hexyloxyphenyl-5-heptyloxypicolinat,
3 % p-Octyloxyphenyl-5-nonylpicolinat und
10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-
chlorpropionat
- 20 zeigt K -12° Sc* 65° S_A* 69 Ch 89° I und eine spontane
Polarisation von 12 nC/cm².

Beispiel 37

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
25 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

- 39 -

- 5 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyridin,
5 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyridin,
30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
1-octylcyclohexan,
5 14 % optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyloxy-
biphenyl-4-yl)-1-(2-methylbutyl)-cyclohexan
und
11 % optisch aktives 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-
(1-cyan-3-methylcyclohexyl)-ethan
- 10 zeigt K -25° Sc* 67 S_A* 74° Ch 88° I und eine spontane
Polarisation von 27 nC/cm².

Beispiel 38

- Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend
15 aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
20 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
1-octylcyclohexan,
10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
25 1-hexylcyclohexan,
6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-
1-butylcyclohexan,
3 % p-Hexyloxybenzoesäure-(6-pentyloxypyridazin-3-
ylester),
30 3 % p-Hexyloxybenzoesäure-(6-heptyloxypyridazin-3-
ylester),

- 40 -

- 3 % p-Heptyloxybenzoesäure-(6-heptyloxyimidazin-3-ylester) und
10 % chirales R-4-(5-Hexylimididyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.

5 Beispiel 39

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
10 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
15 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan,
6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butylcyclohexan,
20 3 % 6-(p-Heptyloxyphenyl)-3-hexylimidazin,
3 % 6-(p-Heptyloxyphenyl)-3-heptylpyridazin,
3 % 6-(p-Nonyloxyphenyl)-3-heptylpyridazin und
10 % chirales R-4-(5-Hexylimididyl-2)-phenyl-2-chlorpropionat.
25

- 41 -

Beispiel 40

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 5 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
10 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
 1-octylcyclohexan,
 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
 1-hexylcyclohexan,
15 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-
 1-butylcyclohexan,
 3 % 1-(p-Heptyloxyphenyl)-2-(5-heptylpyridin-2-yl)-ethan,
 3 % 1-(p-Nonyloxyphenyl)-2-(5-heptylpyridin-2-yl)-ethan,
 3 % 1-(p-Nonyloxyphenyl)-2-(5-nonylpyridin-2-yl)-ethan, und
20 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-
 chlorpropionat.

Beispiel 41

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 25 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
30 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

- 42 -

- 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
1-octylcyclohexan,
10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
1-hexylcyclohexan,
5 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-
1-butylcyclohexan,
3 % 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(5-heptyloxy-pyridin-
2-yl)-ethan,
3 % 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(5-octyloxy-pyridin-
10 2-yl)-ethan,
3 % 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(5-nonyloxy-pyridin-
2-yl)-ethan und
10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-
chlorpropionat.

15

Beispiel 42

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend
aus

- 20 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
25 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
1-octylcyclohexan,
10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
1-hexylcyclohexan,
30 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-
1-butylcyclohexan,

- 43 -

- 3 % 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-nonylpyrimidin und
10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-
5 chlorpropionat.

Beispiel 43

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 10 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
15 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
1-octylcyclohexan,
10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
1-hexylcyclohexan,
20 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-
1-butylcyclohexan,
3 % 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-heptylpyridin,
3 % 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-heptylpyridin,
3 % 2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-nonylpyridin und
25 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-
chlorpropionat.

- 44 -

Beispiel 44

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend
5 aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 10 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
1-octylcyclohexan,
- 10 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
15 1-hexylcyclohexan,
- 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-
1-butylcyclohexan,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptyloxypyrazin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptyloxypyrazin,
- 20 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonyloxypyrazin und
- 10 % chirales R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-phenyl-2-
chlorpropionat.

Beispiel 45

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus folgenden
25 racemischen Verbindungen:

- 10 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
(F. 29°, K. 60°)
- 6 % 2-p-(6-Methyloctyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin
(F. 3°, K. 56°),
- 30 8 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
(F. 10°, K. 59°),

- 45 -

- 4 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin
(F. 3°, K. 58°),
8 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-undecylpyrimidin
(F. 20°, K. 59°),
5 3 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-dodecylpyrimidin
(F. 41°, K. 62°),
6 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-dodecylpyrimidin
(F. 23°, K. 62°) und
30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
10 1-octylcyclohexan,
15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butyl-
cyclohexan
- sowie 10 % optisch aktives R-4-(5-Hexylpyrimidyl-2)-
phenyl-2-chlorpropionat zeigt K -18° Sc* 66° S_A* 70°
15 Ch 82° I; eine spontane Polarisierung von 8 nC/cm² und
eine Schaltzeit von 350 µs für 2 µm bei 12 V und 20°.

Beispiel 46

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus folgenden
racemischen Verbindungen:

- 20 10 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
(F. 29°, K. 60°)
6 % 2-p-(6-Methyloctyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin
(F. 3°, K. 56°),
8 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
25 (F. 10°, K. 59°),
4 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin
(F. 3°, K. 58°),
8 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-undecylpyrimidin
(F. 20°, K. 59°),

- 46 -

- 3 % 2-p-(4-Methylhexyloxyphenyl)-5-dodecylpyrimidin
(F. 41°, K. 62°),
6 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-dodecylpyrimidin
(F. 23°, K. 62°),
5 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
1-octylcyclohexan,
15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butyl-
cyclohexan,
6 % optisch aktives 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(1-
10 cyan-3-methylcyclohexyl)-ethan und
4 % optisch aktives p-[p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-
phenoxy-methyl]-benzoesäure-2-octylester
- zeigt K -15° Sc* 60° S_A* 66° Ch 80° I, eine spontane
Polarisation von 9 nC/cm² und eine Schaltzeit von 300 µs
15 für 2 µm bei 12 V und 20°.

Beispiel 47

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
20 3 % 2-p-(5-Methylheptyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
(Racemat),
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
25 32 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-
1-octylcyclohexan,
13 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
1-hexylcyclohexan,

- 47 -

3 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
 10 % optisch aktives Ethyl-2-[p-(-5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenoxy]-propanoat

5 zeigt $K < -30^\circ$ $Sc^* 59^\circ$ S_A^* .

Beispiel 48

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 10 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 20 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butyl-
 15 cyclohexan,
 30 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-
 octylcyclohexan,
 3 % p-Octylthiobenzoessäure-S-(6-nonyloxypyridazin-3-
 ylester),
 20 7 % optisch aktives 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(1-
 cyan-3-methylcyclohexyl)-ethan und
 10 % optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyloxy-
 biphenyl-4-yl)-1-(2-methylbutyl)-cyclohexan
 zeigt $Sc^* 63^\circ$ $S_A^* 66^\circ$ $Ch 84^\circ$ I und eine spontane
 25 Polarisation von 20 nC/cm^2 .

Bei den in den Beispielen 33, 37, 46 und 48 einge-
 setzten Gemischen von optisch aktiven Materialien
 ist jeweils ein Zusatz bestrebt, eine rechtshändige
 Verdrillung zu erzeugen, während der andere Zusatz
 30 bestrebt ist, eine linkshändige Verdrillung zu erzeugen.

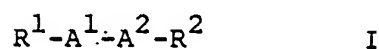
Beispiel 49

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- | | | |
|----|------|--|
| | 3 % | 2-p-Hexyloxyphenyl-5-octylpyrimidin, |
| | 3 % | 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin, |
| 5 | 3 % | 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin, |
| | 3 % | 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin, |
| | 3 % | 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin, |
| | 20 % | 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin, |
| | 3 % | 3-p-Pentyloxyphenyl-6-hexyloxy-pyridazin, |
| 10 | 3 % | 3-p-Pentyloxyphenyl-6-octyloxy-pyridazin, |
| | 3 % | 3-p-Hexyloxyphenyl-6-hexyloxy-pyridazin, |
| | 25 % | r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-1-butyl-
cyclohexan, |
| | 10 % | r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexyl-
cyclohexan, |
| 15 | 5 % | r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-
(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan, |
| | 5 % | r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonyloxybiphenyl-4-yl)-1-
octylcyclohexan und |
| 20 | 11 % | optisch aktives Ethyl-2-/ <u>p</u> -(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-
phenoxy-7-propanoat |
- zeigt $Sc^* 58^\circ$ $S_A^* 64^\circ$ $Ch 79^\circ$ I und eine spontane
Polarisation von 8 nC/cm^2 .

Patentansprüche:

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I,



5

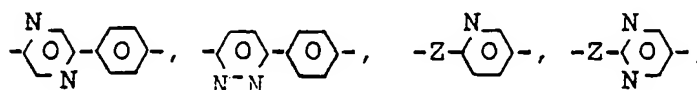
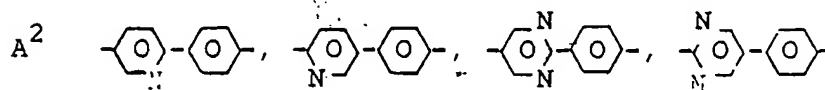
worin

R^1 und R^2 jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CHHalogen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

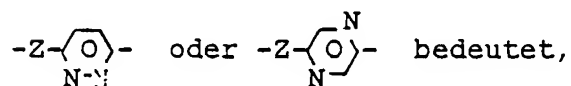
10

A^1 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und

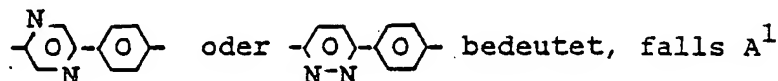
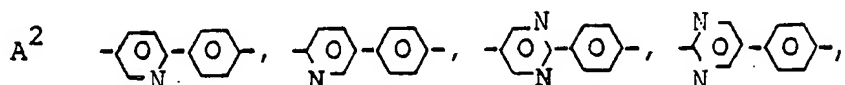
15



20

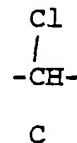
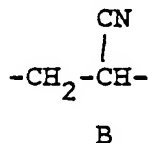
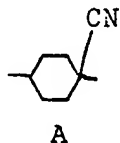


wobei Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH₂O-, -OCH₂-
oder -CH₂CH₂- bedeutet, mit der Maßgabe, daß



5 eine Einfachbindung ist, als Komponenten chiral getil-
teter smektischer flüssigkristalliner Phasen.

- 10 2. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline
Phase enthaltend mindestens drei Verbindungen der
Formel I nach Anspruch 1.
- 15 3. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline
Phase mit mindestens einer Verbindung der Formel I
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
eine flüssigkristalline Komponente mit negativer
dielektrischer Anisotropie enthält.
- 20 4. Phase nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
sie als Komponente mit negativer dielektrischer
Anisotropie mindestens eine das Strukturelement A,
B oder C



aufweisende Verbindung enthält.

5. Phase nach Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel II enthält,



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 86/00234

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ : C 09 K 19/34; C 09 K 19/42		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C09 K 19/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
P, X	EP, A, 0151446 (MERCK) 14 August 1985, see page 5, lines 5-30; page 6, lines 1-12, 18-29; page 11, lines 1-7	1, 5
P, X	EP, A, 0139995 (MERCK) 08 May 1985, see page 5, lines 1-18; page 6, lines 1-12	1
X	US, A, 4391730 (F. KUSCHEL) 05 July 1983, see column 1, lines 56-68; column 2, lines 37-53; column 4, lines 3-50	1, 5
X	EP, A, 0144011 (CHISSO) 28 March 1984, see page 2, lines 4-13; page 3, lines 1-10; page 5, claims 1-6	1, 5
X	EP, A, 0111695 (HOFFMANN— LA ROCHE) 27 June 1984, see page 1, lines 15-25; page 5, line 5; claims 1, 2, 4, 5, 10	1
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
14 August 1986 (14.08.86)	25 September 1986 (25.09.86)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00234 (SA 13209)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/09/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0151446	14/08/85	DE-A- 3404117 JP-A- 60192787	08/08/85 01/10/85
EP-A- 0139995	08/05/85	DE-A- 3333596 JP-A- 60088170	18/04/85 17/05/85
US-A- 4391730	05/07/83	None	
EP-A- 0144011	12/06/85	None	
EP-A- 0111695	27/06/84	JP-A- 59106469 US-A- 4595521	20/06/84 17/06/86

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00234

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4: C 09 K 19/34; C 09 K 19/42																				
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Recherchierte Mindestprüfstoff⁷ </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;">C 09 K 19/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸ </div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	C 09 K 19/00														
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																			
Int. Cl. 4	C 09 K 19/00																			
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">P, X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0151446 (MERCK) 14. August 1985, siehe Seite 5, Zeilen 5-30; Seite 6, Zeilen 1-12, 18-29; Seite 11, Zeilen 1-7</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">P, X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0139995 (MERCK) 8. Mai 1985, siehe Seite 5, Zeilen 1-18; Seite 6, Zeilen 1-12</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4391730 (F. KUSCHEL) 5. Juli 1983, siehe Spalte 1, Zeilen 56-68; Spalte 2, Zeilen 37-53; Spalte 4, Zeilen 3-50</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0144011 (CHISSO) 28. März 1984, siehe Seite 2, Zeilen 4-13; Seite 3, Zeilen 1-10; Seite 5, Ansprüche 1-6</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0111695 (HOFFMANN-LA ROCHE) 27. Juni 1984, siehe Seite 1, Zeilen 15-25; Seite 5, Zeile 5; Ansprüche 1,2,4,5,10</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> </tbody> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	P, X	EP, A, 0151446 (MERCK) 14. August 1985, siehe Seite 5, Zeilen 5-30; Seite 6, Zeilen 1-12, 18-29; Seite 11, Zeilen 1-7	1,5	P, X	EP, A, 0139995 (MERCK) 8. Mai 1985, siehe Seite 5, Zeilen 1-18; Seite 6, Zeilen 1-12	1	X	US, A, 4391730 (F. KUSCHEL) 5. Juli 1983, siehe Spalte 1, Zeilen 56-68; Spalte 2, Zeilen 37-53; Spalte 4, Zeilen 3-50	1,5	X	EP, A, 0144011 (CHISSO) 28. März 1984, siehe Seite 2, Zeilen 4-13; Seite 3, Zeilen 1-10; Seite 5, Ansprüche 1-6	1,5	X	EP, A, 0111695 (HOFFMANN-LA ROCHE) 27. Juni 1984, siehe Seite 1, Zeilen 15-25; Seite 5, Zeile 5; Ansprüche 1,2,4,5,10	1
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³																		
P, X	EP, A, 0151446 (MERCK) 14. August 1985, siehe Seite 5, Zeilen 5-30; Seite 6, Zeilen 1-12, 18-29; Seite 11, Zeilen 1-7	1,5																		
P, X	EP, A, 0139995 (MERCK) 8. Mai 1985, siehe Seite 5, Zeilen 1-18; Seite 6, Zeilen 1-12	1																		
X	US, A, 4391730 (F. KUSCHEL) 5. Juli 1983, siehe Spalte 1, Zeilen 56-68; Spalte 2, Zeilen 37-53; Spalte 4, Zeilen 3-50	1,5																		
X	EP, A, 0144011 (CHISSO) 28. März 1984, siehe Seite 2, Zeilen 4-13; Seite 3, Zeilen 1-10; Seite 5, Ansprüche 1-6	1,5																		
X	EP, A, 0111695 (HOFFMANN-LA ROCHE) 27. Juni 1984, siehe Seite 1, Zeilen 15-25; Seite 5, Zeile 5; Ansprüche 1,2,4,5,10	1																		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>																				
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. August 1986 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25 SEP 1986 </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten L. ROSSI </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. August 1986	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25 SEP 1986	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten L. ROSSI														
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. August 1986	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25 SEP 1986																			
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten L. ROSSI																			

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00234 (SA 13209)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 02/09/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0151446	14/08/85	DE-A- 3404117 JP-A- 60192787	08/08/85 01/10/85
EP-A- 0139995	08/05/85	DE-A- 3333596 JP-A- 60088170	18/04/85 17/05/85
US-A- 4391730	05/07/83	Keine	
EP-A- 0144011	12/06/85	Keine	
EP-A- 0111695	27/06/84	JP-A- 59106469 US-A- 4595521	20/06/84 17/06/86

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82